

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-351820

(43)Date of publication of application : 19.12.2000

(51)Int.Cl. C08F290/06
C04B 24/26
C08F 2/04
C08F220/00
C08K 3/00
C08L 55/00
C08L 95/00
// C04B103:40

(21)Application number : 2000-065328 (71)Applicant : SKW TROSTBERG AG
(22)Date of filing : 09.03.2000 (72)Inventor : ALBRECHT GERHARD DR
HUEBSCH CHRISTIAN
LEITNER HUBERT
GRASSL HARALD
KERN ALFRED DR

(30)Priority

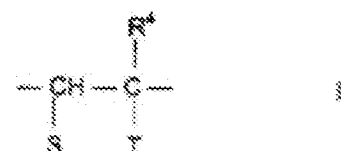
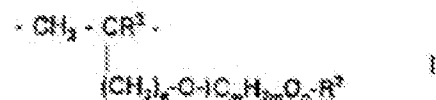
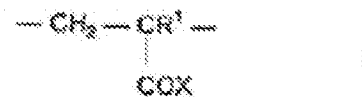
Priority number : 99 19926611 Priority date : 11.06.1999 Priority country : DE

(54) COPOLYMER BASED ON UNSATURATED MONOCARBOXYLIC OR DICARBOXYLIC ACID DERIVATIVE RADICAL AND OXYALKYLENE GLYCOL ALKENYL ETHER RADICAL, ITS PRODUCTION, AND ITS USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a copolymer which retains processability for a long term and can give a high-strength cured product, which copolymer comprises unsaturated mono- or di-carboxylic acid derivative units having a specified structure, oxyalkylene glycol alkenyl ether units, and polysiloxane compound units, and like units in a specified ratio.

SOLUTION: This copolymer comprises 51-95 mol% unsaturated mono- or di-carboxylic acid derivative units represented by e.g. formula I, 1-48.9 mol% oxyalkylene



glycol alkenyl ether units represented by formula II, 0.1-5 wt.% silozane compound units represented by e.g. formula III, and 0-47.9 mol% unsaturated dicarboxylic acid derivative units represented by e.g. formula IV and has an average molecular weight of 1,000-100,000 g/mol. In the formulae, R1, R2 and R7 are each hydrogen of a 1-20C aliphatic hydrocarbon group; R3 is hydrogen or a 1-15C aliphatic hydrocarbon group; R4 is hydrogen or methyl; X is OaM or the like; a is 1/2 or 1; M is hydrogen, a metal cation or the like; S is COOMa or the like; T=W-R7; W is a polydimethylsilozane group; n is 0-200; m is 2-4; and so forth.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-351820
(P2000-351820A)

(43) 公開日 平成12年12月19日 (2000. 12. 19)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 F 290/06		C 0 8 F 290/06	4 J 0 0 2
C 0 4 B 24/26		C 0 4 B 24/26	B 4 J 0 1 1
			A 4 J 0 2 7
			E 4 J 1 0 0
			H

審査請求 有 請求項の数18 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-65328 (P2000-65328)	(71) 出願人	390009025 エス カー ヴェー トローストベルク アクチエンゲゼルシャフト SKW TROSTBERG AKTIE NGESELLSCHAFT ドイツ連邦共和国 トローストベルク ド クトルーアルベルト・フランク・シュトラ ーセ 32
(22) 出願日	平成12年3月9日 (2000. 3. 9)	(72) 発明者	ゲルハルト アルブレヒト ドイツ連邦共和国 タッハーティンゲン イ ェーガー・ヴェーク 7 アー
(31) 優先権主張番号	1 9 9 2 6 6 1 1 . 5	(74) 代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄 (外4名)
(32) 優先日	平成11年6月11日 (1999. 6. 11)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不飽和モノカルボン酸誘導体またはジカルボン酸誘導体およびオキシアルキレングリコール-アルケニルエーテルの基をベースとするコポリマー、その製造方法、およびその使用

(57) 【要約】

【課題】 不飽和モノカルボン酸誘導体またはジカルボン酸誘導体およびオキシアルキレングリコール-アルケニルエーテルの基をベースとするコポリマー、その製造方法、およびその使用を提供する。

【解決手段】 該コポリマーが、a) 式 I a および/または I b および/または I c の構造要素 51~95 モル%、b) 一般式 I l の構造要素 1~48.9 モル%、c) 式 I l l a または I l l b の構造要素 0~47.9 モル%を含有する。

【効果】 および/または高濃度のコンクリート混合物の加工性を長期間保持し、かつ同時に水/バインダー比の著しい低下により個々の建設材料を分離させることなく硬化した状態の建材で強度を向上する。

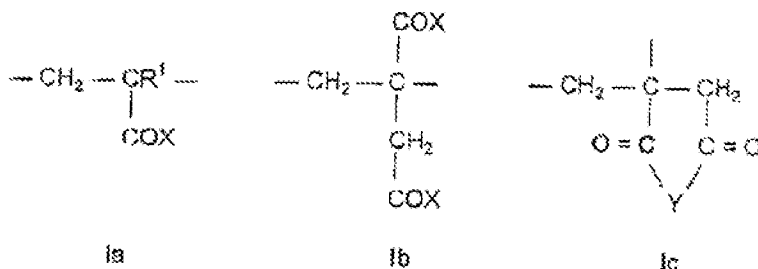
【特許請求の範囲】

【請求項1】 不飽和モノカルボン酸誘導体またはジカルボン酸誘導体およびオキシアルキレングリコール—アルケニルエーテルの基をベースとするコポリマーにおい

て、該コポリマーが、

a) 式I aおよび/またはI bおよび/またはI c:

【化1】



【式中、

R¹=水素または1～20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、

X=O_aM, -O-(C₆H₂O)_a-R², -NH-(C₆H₂O)_a-R²,

M=水素、一価もしくは二価の金属カチオン、アンモニウムイオンまたは有機アミン基、

a=1/2または1、

R²=水素、1～20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、5～8個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基、6～14個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール基、

Y=O、NR³、

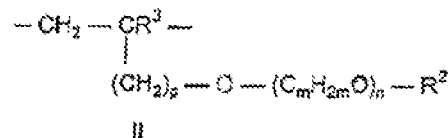
m=2～4、および

n=0～200

を表す]の構造要素51～95モル%、

b) 一般式II:

【化2】



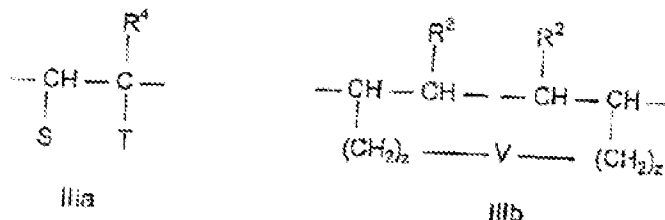
【式中、

R²は、水素または1～5個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、

pは、0～3を表し、かつR²、mおよびnは上記のものを表す]の構造要素1～48.9モル%、

c) 式III aまたはIII b:

【化3】



【式中、

【化4】

S = H, -COO_aM, -COOR⁵

T = -U¹-(CH-CH₂-O)_x-(CH₂-CH₂-O)_y-R⁶



-W-R⁷

-CO-(NH-(CH₂)₃)-W-R⁷

-CO-O-(CH₂)₂-W-R⁷

-(CH₂)₂-V-(CH₂)₂-CH=CH-R⁷

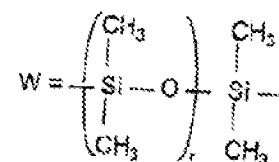
S = -COOR⁵ または COO_aM の場合 -COOR⁵

U¹ = -CO-NH-, -O-, -CH₂O-

U² = -NH-CO-, -O-, -OCH₂-

【化5】

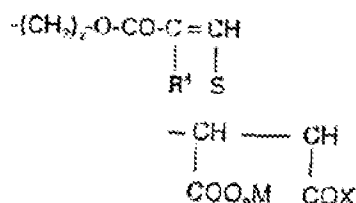
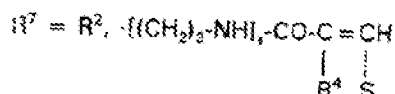
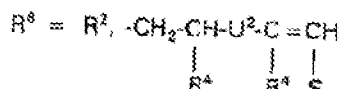
V = -O-CO-C₆H₄-CO-O- または -W-



R⁵ = H, CH₃

R⁶=3～20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、5～8個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基、6～14個の炭素原子を有するアリール基、

【化6】



IVa

r=2~100、

s=1、2、

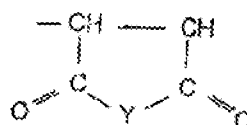
z=0~4、

x=1~150、

y=0~15を表す]の構造要素0.1~5モル%、ならびに

d)一般式IVaおよび/またはIVb:

【化7】



IVb

〔式中、a、M、XおよびYは、前記のものを表す〕の構造要素0~47.9モル%を含有することを特徴とする、不飽和モノカルボン酸誘導体またはジカルボン酸誘導体およびオキシアルキレングリコール-アルケニルエーテルの基をベースとするコポリマー。

【請求項2】 R^4 がメチル基である、請求項1記載のコポリマー。

【請求項3】 Mが、ナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオンまたはマグネシウムイオンの群から選択された一価もしくは二価の金属カチオンである、請求項1または2記載のコポリマー。

【請求項4】 R^2 =フェニルの場合、フェニル基が1つ以上のヒドロキシル基、カルボキシル基またはスルホン酸基により置換されている、請求項1から3までのいずれか1項記載のコポリマー。

【請求項5】 式I中で、 $p=0$ および $m=2$ を表す、請求項1から4までのいずれか1項記載のコポリマー。

【請求項6】 式Iaおよび/またはIbおよび/またはIcの構造要素5~75モル%、式IIの構造要素19.5~39.5モル%、式IIaおよび/またはIIbの構造要素0.5~2モル%、ならびに式IVaおよび/またはIVbの構造要素5~20モル%を含有する、請求項1から5までのいずれか1項記載のコポリマー。

【請求項7】 式I、II、IIIおよびIVの構造要素の合計に対して付加的に、そのモノマーがビニル誘導体または(メタ)アクリル酸誘導体である構造要素を50モル%まで含有している、請求項1から6までのいずれか1項記載のコポリマー。

【請求項8】 付加的な構造要素が、モノマーのビニル誘導体、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、エチレン、プロピレン、

イソブテン、N-ビニルピロリドン、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、ビニルスルホン酸またはビニルホスホン酸から形成されている、請求項7記載のコポリマー。

【請求項9】 付加的な構造要素が、モノマーの(メタ)アクリル酸誘導体、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、AMPs、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、ブチルアクリレートまたはシクロヘキシルアクリレートから形成されている、請求項7記載のコポリマー。

【請求項10】 平均分子量1000~100000g/molを有する、請求項1から9までのいずれか1項記載のコポリマー。

【請求項11】 請求項1から10までのいずれか1項記載のコポリマーの製造方法において、不飽和モノカルボン酸誘導体またはジカルボン酸誘導体51~95モル%、オキシアルキレングリコール-アルケニルエーテル1~48.9モル%、ビニル性ポリアルキレングリコール化合物、ポリシロキサン化合物またはエステル化合物0.1~5モル%、ならびにジカルボン酸誘導体0~55モル%を、ラジカル重合開始剤を用いて重合させることを特徴とする、請求項1から10までのいずれか1項記載のコポリマーの製造方法。

【請求項12】 不飽和モノカルボン酸誘導体またはジカルボン酸誘導体55~75モル%、オキシアルキレングリコール-アルケニルエーテル19.5~39.5モル%、ビニル性ポリアルキレングリコール化合物、ポリシロキサン化合物またはエステル化合物0.5~2モル%、およびジカルボン酸誘導体5~20モル%を使用する、請求項11記載の方法。

【請求項13】 式I、II、IIIおよびIVにより表される構造要素を有するモノマーに対して、さらに付加的にビニル誘導体または(メタ)アクリル酸誘導体5

0モル%までを共重合させる。請求項11または12記載の方法。

【請求項14】 水溶液中で温度20～100℃で重合を実施する。請求項11から13までのいずれか1項記載の方法。

【請求項15】 水溶液の濃度が、30～50質量%である。請求項14記載の方法。

【請求項16】 溶剤を使用せずに、ラジカル重合開始剤を用いて温度20～150℃で重合を実施する。請求項11から13までのいずれか1項記載の方法。

【請求項17】 鉱物質もしくはビチューメンのバインダーをベースとする水性懸濁液ならびに粉末状の分散バインダーをベースとする水性懸濁液のための添加剤としての請求項1から10までのいずれか1項記載のコポリマーの使用。

【請求項18】 鉱物質バインダーの質量に対して0.01～10質量%の量で使用する。請求項17記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、不飽和モノカルボン酸誘導体またはジカルボン酸誘導体およびオキシアルキレングリコール……アルケニルエーテルをベースとするコポリマー、その製造方法、ならびに無機または有機の固体の水性懸濁液のための添加剤としてのその使用に関する。

【0002】

【従来の技術】粉末状の無機もしくは有機物質、例えば粘土、ポーセレンスラッジ(Pozellanschlacker)、ケイ酸塩粉末、チョーク、カーボンブラック、岩石粉、顔料、タルク、プラスチック粉末および水硬結合剤の水性スラリーに、その加工性、つまり混練性、塗装性、噴霧性、ポンプ輸送性または流動性を改善するために、しばしば分散剤の形の添加剤を添加する。通例イオン性の基を有するこれらの添加剤は、固体凝集体を解膠させ、生じた粒子を分散させ、かつこのようにして特に高濃度の懸濁液の加工性を改善することができる。この効果は、セメント、石灰ならびに硫酸カルシウムベースの水硬結合剤をベースとする建設材料混合物を、場合により有機（例えばビチューメン）含分と混合物して製造する際にも、およびセラミック材料、耐火性材料および油田建設用材のために利用される。

【0003】前記のバインダーをベースとするこれらの建設材料混合物を即使用可能で加工性のある形に変えるために、通例、実質的にその後の水和工程もしくは硬化工程のために必要とされるよりも多くの混練水を必要とする。建設部材中で過剰量であり、後に蒸発する水により形成される中空割合は、機械的強度および安定性の顕著な劣化につながる。

【0004】規定の加工粘稠度でこの過剰量の水分を減

少させるために、および/または規定の水/バインダー比での加工性を改善するために、一般に減水剤またはソルベントと称する添加剤を使用する。このような薬剤として特にナフタリンスルホン酸またはアルキルナフタリンスルホン酸をベースとする重縮合生成物（EP-A-0214412号を参照のこと）もしくはスルホン酸基を有するメラミン-ホルムアルデヒド樹脂（DE特許第1671017号明細書を参照のこと）が公知である。

【0005】この添加剤における欠点は、特にコンクリート建設におけるその優れた液化作用が、短い時間にわたって生じているにしかすぎないことである。短時間でのコンクリート混合物の加工性の低下（スランプ損失(s slump-loss)）は、新しいコンクリートの製造および建設の際に、例えば長時間の搬送および輸送経路、長時間の間隔が存在している場合に問題を生じる場合がある。

【0006】付加的な問題は、このようなソルベントを採掘および室内領域（石膏ボードの乾燥、無水石膏の流し塗りの適用、コンクリート既成部材）において適用する際に生じる。というのも製造条件により製品中に含有されている毒性のホルムアルデヒドの放出については著しい労働衛生上の負荷につながりうるからである。この理由によりすでに、その代わりにマレイン酸モノエステルおよびスチレンからなるホルムアルデヒド不含のコンクリートソルベントを、例えばEP-A-0306449号に相応して開発することが試みられた。これらの添加剤を用いてコンクリート混合物の流動性を、十分に長い時間にわたって保持することができるが、しかし本来存在しているきわめて高い分散作用は、ポリマー状のエステルの加水分解により条件付けられて、ソルベントの水性調製物の貯蔵後にきわめて急速に失われる。

【0007】この問題は、EP-A-0373621号に相応してアルキルポリエチレングリコールアルルエーテルおよび無水マレイン酸をベースとするソルベントの場合には生じない。しかしこの生成物が、前記の場合と同様に界面活性化合物である場合、不所望に高い空気孔割合をコンクリート混合物に導入し、その結果、硬化した建材の強度および安定性が損なわれる。

【0008】この理由により、これらのポリマー化合物の水溶液に、消泡剤、例えばトリブチルホスフェート、シリコーン誘導体および種々の水不溶性アルコールを、固体含有率に対して0.1～2質量%の濃度で添加することが必要である。これらの成分の混合および相応する調製物の長期安定性の均質な形の保持は、これらの消泡剤をエマルジョンの形で添加したとしても非常に困難である。

【0009】コポリマーに消泡性または空気導入防止性の成分を完全にまたは少なくとも部分的に組み込むことにより、DE19513126A1号の記載によって分離の問題を解決することができる。

【0010】しかしここに記載されているコポリマーの

高い効果およびわずかな「スランプ損失」は、しばしばコンクリートの不十分な24時間強度につながる事が明らかになった。このようなコポリマーは特に、最小限度の水分で特に緻密に接合され、ひいては強度が高く、かつ安定性の高いコンクリートを製造し、かつ硬化プロセスを促進するため水硬性(Dampfhaertung) (既成部材産業)を断念するべき場合に、最適な特性を有していない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の課題は、公知の薬剤の前記の欠点を有していない、つまりわずかな配量ですでに高濃度の建材混合物の加工性を実地

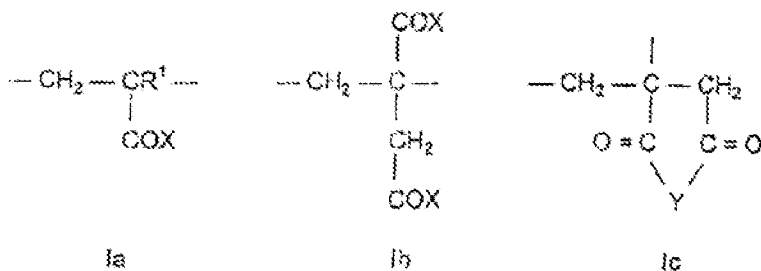
にあわせて長期間保持し、かつ同時に水/バインダー比の極端な低下により硬化した状態の建材で高められた強度を生じる新規のコポリマーを提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】前記課題は本発明により、不飽和モノカルボン酸誘導体またはジカルボン酸誘導体およびオキシアルキレングリコール-アルケニルエーテルの基をベースとするコポリマーにおいて、式Iaおよび/またはIbおよび/またはIc:

【0013】

【化8】



【0014】【式中、

R¹=水素または1~20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、

X=O、M、-O-(C₂H₂O)_n-R²、-NH-(C₂H₂O)_n-R²、

M=水素、一価もしくは二価の金属カチオン、アンモニウムイオンまたは有機アミン基、

a=1/2または1、

R²=水素、1~20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、5~8個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基、6~14個の炭素原子を有する置換または非置換のアリール基、

Y=O、NR³、

m=2~4、および

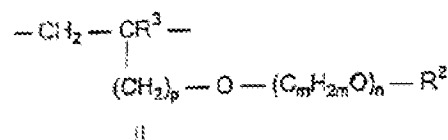
n=0~200

を表す】の構造要素51~95モル%、

b)一般式II:

【0015】

【化9】

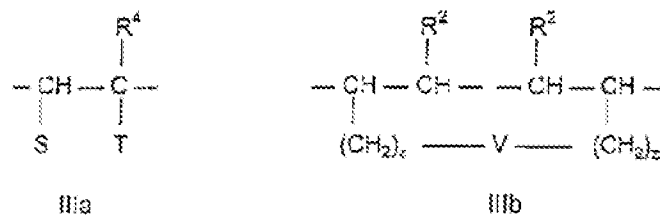


【0016】【式中、R³は、水素または1~5個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、pは、0~3を表し、かつR²、mおよびnは上記のものを表す】の構造要素1~48、9モル%、

c)式II IaまたはII Ib:

【0017】

【化10】



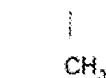
【0018】【式中、

【0019】

【化11】

S = H, -COO₃M, -COOR⁵

T = -U¹-(CH₂-CH₂-O)_x-(CH₂-CH₂-O)_y-R⁶



-CO-[NH-(CH₂)₃]-W-R⁷

-CO-O-(CH₂)₂-W-R⁷

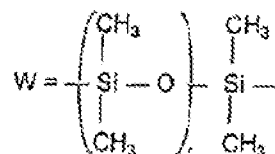
-(CH₂)₂-V-(CH₂)₂-CH=CH-R²

S = -COOR⁵ または COO₃M の場合 -COOR⁵

U¹ = -CO-NH-, -O-, -CH₂-O-

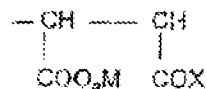
U² = -NH-CO-, -O-, -OCH₂-

V = -O-CO-C₆H₄-CO-O- または -W-



R⁴ = H, CH₃

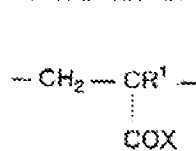
【0020】R⁵ = 3~20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、5~8個の炭素原子を有する脂環式炭化



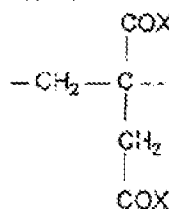
IVa

【0024】〔式中、a、M、XおよびYは、前記のものを表す〕の構造要素0~47.9モル%を含有することを特徴とする不飽和モノカルボン酸誘導体またはジカルボン酸誘導体およびオキシアルキレングリコール—アルケニルエーテルの基をベースとするコポリマーによって解決される。

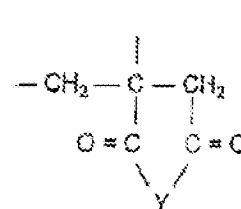
【0025】意外なことに不飽和モノカルボン酸誘導体またはジカルボン酸誘導体およびオキシアルキレングリコール—アルケニルエーテルをベースとする本発明によるコポリマーは、強度の発生を遅延させることなく、わずかな配量で水性の建材懸濁液に優れた加工性を付与す



Ia



Ib



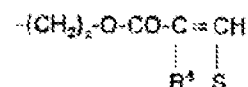
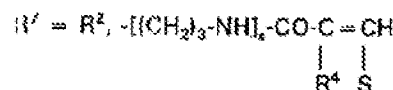
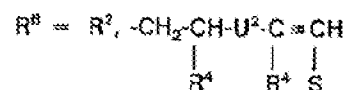
Ic

【0028】を有するモノカルボン酸誘導体またはジカ

水素基、6~14個の炭素原子を有するアリール基、

【0021】

【化12】



【0022】r=2~100、

s=1、2、

z=0~4、

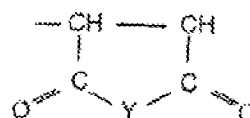
x=1~150、

y=0~15を表す〕の構造要素0.1~5モル%、ならびに

d)一般式IVaおよび/またはIVb:

【0023】

【化13】



IVb

ることが明らかになった。特に水/バインダーの割合の極端な低下がさらに本発明によるコポリマーを用いた流動性の高い建材につながり、かつ建材混合物の個々の成分の分離につながらないことは意外であった。

【0026】本発明のコポリマーは、少なくとも3個、しかし有利には4個の構造要素a)、b)、c)およびd)を有している。第一の構造要素a)は、一般式Ia、IbまたはIc:

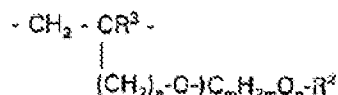
【0027】

【化14】

ルボン酸誘導体を表す。

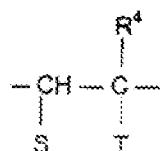
【0029】モノカルボン酸誘導体Iaの場合、 R^1 は、水素または1～20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、有利にはメチル基を表す。構造IaおよびIb中のXは、M、a、m、nおよび R^2 に関して以下の意味を有している。-O-Mおよび/または-O-(C₆H₄O)_a- R^2 もしくは-NH-(C₆H₄O)_a- R^2 を表す；Mは、水素、一価もしくは二価の金属カチオン、アンモニウム、有機アミンならびにMが一価のカチオンであるか二価のカチオンであるかによってa=1/2または1を表す。有機アミン基は有利には第一級、第二級または第三級C₁～₁₀-アルキルアミン、C₁～₁₀-アルカノールアミン、C₆～₉-シクロアルキルアミンおよびC₆～₁₁-アリールアミンから誘導される置換されたアンモニウム基である。これらの基が誘導される適切なアミンの例は、プロトン化された(アンモニウム)形のメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、フェニルアミン、ジフェニルアミンである。

【0030】 R^2 は、水素、1～20個の炭素原子を有



【0034】に相応し、かつオキシアルキレングリコール-アルケニルエーテルから誘導される。m、nおよび R^3 は、上記のものを表す。 R^3 は、水素または直鎖状もしくは分枝鎖状あるいはまた不飽和であってもよい1～5個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基を表す。pは、0～3の値をとることができる。

【0035】有利には式Ia、IbおよびII中で、m=2および/または3を表し、従ってポリエチレンオキシドおよび/またはポリプロピレンオキシドから誘導さ



IIIa

【0038】に相応する。

【0039】式II Ia中で、それぞれアクリル酸誘導体またはメタクリル酸誘導体であるかに応じて、 R^4 =HまたはCH₃であってもよい。この場合、Sは-H、-COO₂Mまたは-COOR⁵を表してもよく、その際aおよびMは上記のものを表し、かつ R^5 は3～20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、5～8個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基または6～14個の炭素原子を有するアリール基である。脂肪族炭化水素基は、直鎖状もしくは分枝鎖状、飽和もしくは不飽和であって

する脂肪族炭化水素基、5～8個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基、6～14個の炭素原子を有するアリール基であってもよく、該基は場合によりさらに置換されていてもよく、m=2～4ならびにn=0～200である。この場合、脂肪族炭化水素は直鎖状もしくは分枝鎖状ならびに飽和もしくは不飽和であってもよい。有利なシクロアルキル基は、シクロペンチル基またはシクロヘキシル基であり、有利なアリール基は、フェニル基またはナフチル基であり、該基はさらに-CN、-COOR⁶、-R⁷、-OR⁸のような基により、および有利にはヒドロキシル基、カルボキシル基またはスルホン酸基により置換されていてもよい。

【0031】式Ibによるジカルボン酸誘導体の代わりに、または該ジカルボン酸誘導体と並んで、構造要素a) (モノカルボン酸誘導体またはジカルボン酸誘導体)は、式Icに相応して環状の形で存在していてもよく、その際、Y=O(酸無水物)または R^2 に関して上記の意味を有するNR⁹(酸イミド)を表す。

【0032】第二の構造要素b)は式II:

【0033】

【化15】

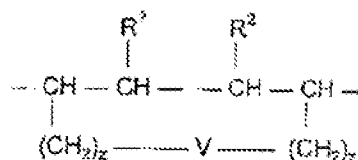
II

れるポリアルキレンオキシド基である。もう1つの有利な実施態様で式II中のpは、0または1を表す、つまりこれはビニル-および/またはアルキルポリアルコシレートである。

【0036】第三の構造要素c)は、式II IaまたはII Ib:

【0037】

【化16】



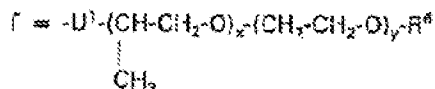
IIIb

もよい。有利な脂環式炭化水素基はシクロペンチル基またはシクロヘキシル基である。有利なアリール基はフェニル基またはナフチル基である。T=-COOR⁵の場合、S=COO₂Mまたは-COOR⁵である。TおよびS=COOR⁵の場合、相応する構造要素はジカルボン酸エステルから誘導される。

【0040】これらのエステル構造単位以外に、構造要素c)はさらに他の疎水性構造要素を有していてもよい。これには一般式:

【0041】

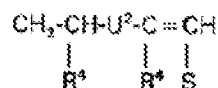
【化17】



【0042】〔式中、xは1～150、yは0～15の数を表す〕のポリプロピレンオキシド誘導体もしくはポリプロピレンオキシドーポリエチレンオキシド誘導体である。この場合、ポリプロピレンオキシド（ーポリエチレンオキシドー）誘導体は、基U¹を介して式I I I aに相応する構造要素c)のエチル基と結合していてもよく、その際、U¹＝－CO－NH－、－O－または－CH₂－Oを表す。従ってこれは式I I I aの構造要素の相応するアミドエーテル、ビニルエーテルまたはアリルエーテルである。この場合、R⁶は再びR³（R³の表すものは上記を参照のこと）または

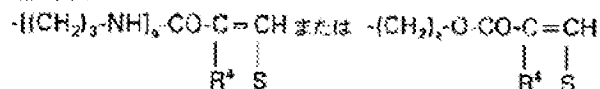
【0043】

【化18】



【0044】であってもよく、その際、U²＝－NH－CO－、－O－または－OCH₂－を表し、かつSは上記のものを表す。これらの化合物は式I I I aに相応して二官能価のアルケニル化合物のポリプロピレンオキシド（ーポリエチレンオキシドー）誘導体である。

【0045】その他の疎水性構造要素として式I I I a



【0051】の基であってもよい。

【0052】従ってこれは式I I I aの二官能価のエチレン化合物であってもよく、これは相応するアミド基またはエステル基を介して相互に結合しており、かつその際エチレン基のみが共重合したものである。

【0053】T＝(CH₂)_z－V－(CH₂)_z－CH＝CH－R³（式中、z＝0～4、Vはポリジメチルシロキサン基Wであるか、または－O－CO－C₆H₄－CO－O－基であり、かつR³は、上記のものを表す）を有する式I I I aによる化合物もまた同様である。これらの化合物は、相応するジアルケニルフェニルジカルボン酸エステルまたはジアルケニルポリジメチルシロキサン誘導体から誘導される。

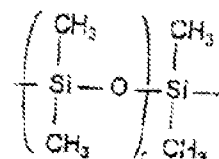
【0054】本発明の範囲ではまた、二官能価のエチレン化合物の一方のエチレン基のみではなく、両方のエチレン基が共重合していることも可能である。この場合、

の化合物は、ポリジメチルシロキサン基を有していてもよく、このことは式I I I aにおいてT＝W－R⁷に相応する。

【0046】Wは、

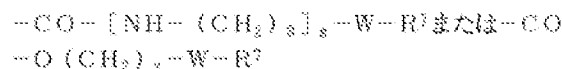
【0047】

【化19】



【0048】（以下ではポリジメチルシロキサン基と呼ぶ）を表し、R⁷はR³であってもよく、かつrはこの場合2～100の値をとることができる。

【0049】ポリジメチルシロキサン基は、式I I I aによるエチレン基に直接結合しているのみではなく、また基：



を介しても結合し、その際、R⁷は有利にはR³を表し、かつs＝1または2、およびz＝0～2を表す。R⁷はさらに式：

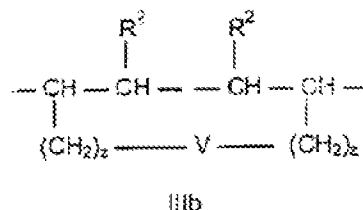
【0050】

【化20】

式I I I b：

【0055】

【化21】

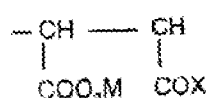


【0056】〔式中、R³、Vおよびzは、すでに記載されたものを表す〕に相応する構造要素が生じる。

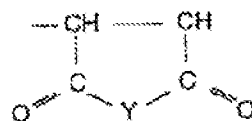
【0057】第四の構造要素d)は、不飽和のジカルボン酸誘導体から誘導され、かつ一般式I V aおよび/またはI V b：

【0058】

【化22】



IVa



IVb

【0059】〔式中、a、M、XおよびYは、上記のものを表す〕を有する。

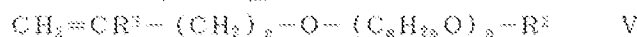
【0060】本発明のコポリマーが、式Iaおよび/またはIbおよび/またはIcの構造要素51〜95モル%、式IIの構造要素1〜48、9モル%、式II Iaおよび/またはII Ibの構造要素0、1〜5モル%ならびに式IVaおよび/またはIVbの構造要素0〜47、9モル%を含有していることが本発明にとって重要である。

【0061】式Iaおよび/またはIbの構造要素55〜75モル%、式IIの構造要素19、5〜39、5モル%、式II Iaおよび/またはII Ibの構造要素0、5〜2モル%ならびに式IVaおよび/またはIVbの構造要素5〜20モル%を含有しているコポリマーは有利である。

【0062】有利な1実施態様によれば、本発明によるコポリマーはさらに、ビニル誘導体または(メタ)アクリル酸誘導体をベースとするモノマー、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、エチレン、プロピレン、イソブテン、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニルピロリドン、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸、AMPS、メチルメタクリレート、メタクリレート、ブチルアクリレート、アリルヘキシルアクリレートなどから誘導される構造を、構造要素a〜dの合計に対して50モル%まで、特に20モル%まで含有している。

【0063】コポリマー中の繰返し構造単位の数制限されていない。しかし、平均分子量1000〜100000g/molを有するコポリマーが特に有利であることが判明した。

【0064】本発明によるコポリマーの製造は種々の方法で行うことができる。この場合、ラジカル重合開始剤を用いて、不飽和のモノカルボン酸誘導体またはジカルボン酸誘導体51〜95モル%、オキシアルキレン-アルケニルエーテル1〜48、9モル%、ビニル性ポリア



に相応する有利なオキシアルキレングリコール-アルケニルエーテルの場合、 R^3 は、Hまたは1〜5個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基を表し、かつp=0〜3を表す。 R^2 、mおよびnは、すでに上に記載したものを表す。この場合、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル(p=0およびm=2)の使用が特に有利であ

ルキレングリコール化合物、ポリシロキサン化合物またはエステル化合物0、1〜5モル%およびジカルボン酸誘導体0〜55モル%を重合させることが重要である。

【0065】式Ia、IbもしくはIcの構造要素を形成する不飽和のモノカルボン酸誘導体またはジカルボン酸誘導体として、有利には次のものを使用する：アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、イタコン酸イミドおよびイタコン酸モノアミド。

【0066】アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸およびイタコン酸モノアミドの代わりに、これらの一価もしくは二価の金属塩、有利にはナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩またはアンモニウム塩も使用することができる。

【0067】アクリル酸、メタクリル酸またはイタコン酸誘導体がエステルである場合、有利にはそのアルコール性の成分が一般式 $\text{HO}-(\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O})_n-\text{R}^2$ 〔式中、 $\text{R}^2=\text{H}$ 、1〜20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、5〜8個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基、6〜14個の炭素原子を有し、場合により置換されたアリール基であり、かつm=2〜4およびn=0〜200である〕のポリアルキレングリコールである誘導体を使用する。

【0068】アリール基における有利な置換基は-OH基、-COO⁻基または-SO₃⁻基である。

【0069】不飽和のモノカルボン酸誘導体は、モノエステルとしてのみ存在していてもよく、他方、ジカルボン酸の場合、イタコン酸はジエステル誘導体もまた可能である。

【0070】式Ia、IbおよびIcの誘導体は、エステル化した酸と遊離酸との混合物として存在していてもよく、かつ有利には55〜75モル%の量で使用することができる。

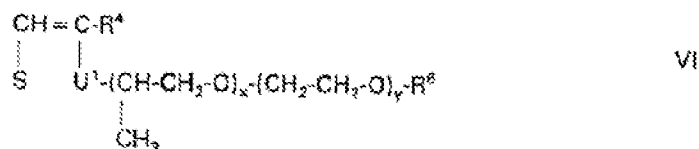
【0071】本発明によるコポリマーを製造するための第三の本発明にとって重要な成分は、オキシアルキレングリコール-アルケニルエーテルであり、これを有利には19、5〜39、5モル%の量で使用する。式V：

ることが判明し、その際、nは有利には1〜50の値を有する。

【0072】構造要素c)を導入するための第三の本発明にとって重要な成分として、有利にはビニル性ポリアルキレングリコール化合物、ポリシロキサン化合物またはエステル化合物を0、5〜2モル%使用する。有利な

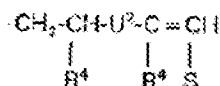
ビニル性ポリアルキレングリコール化合物として、式V
I:

【0073】
【化23】



【0074】〔式中、Sは、—Hまたは COO_2M および $\text{U}^1=—\text{CO}—\text{NH}—$ 、 $—\text{O}—$ または $—\text{CH}_2\text{O}—$ を表す〕に相応する誘導体を使用する、つまりこれは相応するポリプロピレングリコール誘導体もしくはポリプロピレングリコール—ポリエチレングリコール誘導体の酸アミド—、ビニルエーテルまたはアリルエーテルである。 x は、1～150の数であってもよく、かつ y は、0～15の数であってもよい。 R^6 は、 R^1 であるか、または

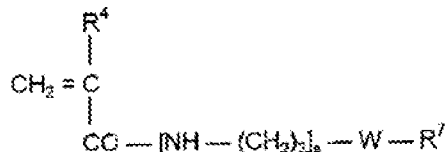
【0075】
【化24】



【0076】を表してもよく、前記式中で $\text{U}^2=—\text{NH}—\text{CO}—$ 、 $—\text{O}—$ ならびに $—\text{OCH}_2—$ および、 $\text{S}=—\text{COO}_2\text{M}$ および有利には—Hである。

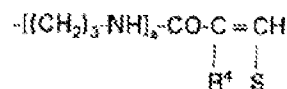
【0077】 $\text{R}^5=\text{R}^4$ であり、かつ R^5 が有利にはHである場合、これはポリプロピレングリコール（—ポリエチレングリコール）—モノアミドもしくは相応するアクリル誘導体（ $\text{S}=\text{H}$ 、 $\text{R}^4=\text{H}$ ）、メタクリル誘導体（ $\text{S}=\text{H}$ 、 $\text{R}^4=\text{CH}_3$ ）またはマレイン酸誘導体（ $\text{S}=\text{COO}_2\text{M}$ 、 $\text{R}^4=\text{H}$ ）誘導体のエーテルである。このようなモノマーの例は、マレイン酸—N—（メチルポリプロピレングリコール—）モノアミド、マレイン酸—N—（メトキシ—ポリプロピレングリコール—ポリエチレングリコール）—モノアミド、ポリプロピレングリコール—ビニルエーテルおよびポリプロピレングリコール—アリルエーテルである。

【0078】 $\text{R}^5 \neq \text{R}^4$ の場合、これはそのポリプロピレングリコール—（ポリエチレングリコール—）誘導体がアミド基またはエーテル基（ $—\text{O}—$ または $—\text{OCH}_2—$ ）を介して相互に結合している二官能価のビニル化



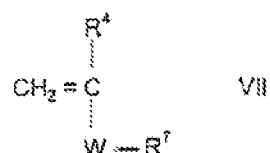
【0086】〔式中、 $s=1\sim2$ であり、 R^4 および W は、上記のものを表し、かつ R^7 は、 R^5 であるか、または

【0087】
【化28】

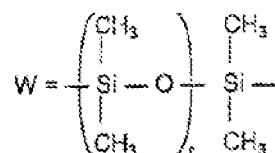


合物である。このような化合物の例は、ポリプロピレングリコール—ビス—マレインアミド酸、ポリプロピレングリコールジアクリルアミド、ポリプロピレングリコールジメタクリルアミド、ポリプロピレングリコールジビニルエーテル、ポリプロピレングリコールジアリルエーテルである。

【0079】ビニル性ポリシロキサン化合物として式V
II:
【0080】
【化25】



【0081】〔式中、 $\text{R}^4=—\text{H}$ または CH_3 、
【0082】
【化26】



【0083】および $r=2\sim100$ であり、かつ $\text{R}^7=\text{R}^5$ である〕に相応する誘導体がある。このようなモノマーの例はモノビニルポリジメチルシロキサンである。

【0084】その他のビニル性ポリシロキサン化合物として、式VIII:

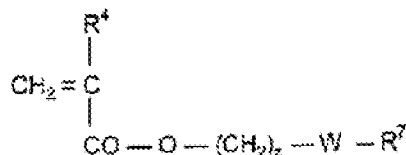
【0085】
【化27】

VIII

【0088】であってもよく、かつSは、上記のものを表し、かつ有利には水素または $—\text{COOR}^8$ を表す〕の

誘導体を使用することができる。

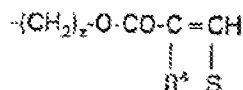
【0089】ビニル官能基 ($R^1=R^2$) を有するこのようなモノマーの例は、ポリジメチルシロキサンプロピルマレインアミド酸またはポリジメチルシロキサンジプロピレンアミノマレイン酸アミド酸である。 $R^1 \neq R^2$ の場合、これはジビニル化合物、例えばポリジメチルシロキサンービスー (プロピルマレインアミド酸) またはポリ



【0092】〔式中、 z は0~4であり、かつ R^1 もしくは W は前記のものを表す〕に相応する誘導体を使用する。 R^1 は、 R^2 であるか、または

【0093】

【化30】



【0094】であってもよく、その際、 S は上記のものを表し、かつ有利には水素を表す。このようなモノビニル性化合物 ($R^1=R^2$) のための例は、ポリジメチルシロキサンー (1-プロピル-3-アクリレート) またはポリジメチルシロキサンー (1-プロピル-3-メタクリレート) である。

【0095】 $R^1 \neq R^2$ の場合、これはジビニル化合物、例えばポリジメチルシロキサンービスー (1-プロピル-3-アクリレート) またはポリジメチルシロキサンービスー (1-プロピル-3-メタクリレート) である。

【0096】ビニル性エステル化合物として、本発明の範囲では有利には式X:

【0097】

【化31】



【0098】〔式中、 $S=COO_3M$ または $-COOR^2$ を表し、かつ R^2 は、3~20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、5~8個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基または6~14個の炭素原子を有するアリール基を表す〕の誘導体を使用する。 a および M は上記のものを表す。このようなエステル化合物の例は、マレイン酸ジ- n -ブチルもしくはフマル酸ジ- n -ブチルまたはマレイン酸モノ- n -ブチルもしくはフマル酸モノ- n -ブチルである。

【0099】さらに式XI:

【0100】

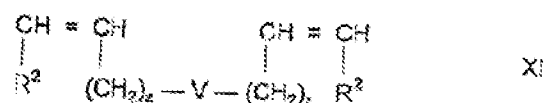
【化32】

ジメチルシロキサンービスー (ジプロピレンアミノマレイン酸アミド酸) である。

【0090】別のビニル性ポリシロキサン化合物として、有利には式IX:

【0091】

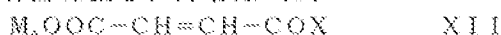
【化29】



【0101】〔式中、 z は0~4であり、かつ R^2 は上記のものを表す〕の化合物もまた使用することができる。この場合、 V は W (つまりポリジメチルシロキサン基) であってもよく、これはジアルケニルポリジメチルシロキサン化合物、例えばジビニルポリジメチルシロキサンに相当する。あるいは V は $-O-CO-C_6H_5-CO-O-$ であってもよい。これらの化合物はジアルケニルフタル酸誘導体である。このようなフタル酸誘導体の典型的な例はジアリルフタレートである。

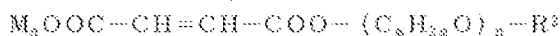
【0102】構造要素c)を形成する化合物の分子量は、広い範囲で変化することができ、かつ有利には150~10000である。

【0103】本発明によるコポリマーを製造するための第四の成分として、有利には式XII:



(a 、 M および X は、上ですでに記載したものを表す)の不飽和ジカルボン酸誘導体を5~20モル%使用する。

【0104】 $X=OM_a$ の場合、不飽和ジカルボン酸誘導体はマレイン酸、フマル酸、これらのジカルボン酸の一価もしくは二価の金属塩、例えばナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩またはアンモニウム塩あるいは有機アミン基との塩から誘導される。単位Iaを形成するモノマーは、さらに一般式XIII:

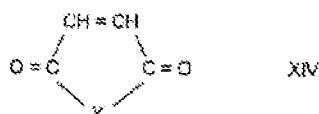


〔式中、 a 、 m 、 n および R^2 は、上記のものを表す〕を有する上記の酸のポリアルキレングリコールモノエステルを有していてもよい。

【0105】第四の成分は、不飽和ジカルボン酸無水物およびYに関して上記のものを表す一般式XIV:

【0106】

【化33】



【0107】のイミド（5～20モル％）から誘導することもできる。

【0108】本発明により有利な実施態様によれば、上に記載したようにその他のモノマーを、構造要素a)～d)の合計に対して50モル％まで、有利には20モル％まで使用することができる。

【0109】本発明のコポリマーは、通例の共重合法により製造することができる。特別な利点は本発明によれば溶剤を使用しないで、あるいは水溶液中で作業することができることである。いずれの場合でも加圧せず、従って安全工学的に問題のない反応である。

【0110】プロセスを水溶液中で実施する場合、通例のラジカル重合開始剤を用いて20～100℃で重合を行い、その際、水溶液の濃度を有利には30～50質量％に調整する。有利な実施態様によれば、酸性のpH範囲で、特に4.0～6.5のpH値でラジカル重合を実施し、その際、収率を著しく損なうであろうことが懸念されるエーテル分解を生じることなく従来の開始剤、例えばH₂O₂を使用することができる。

【0111】本発明による方法の場合、有利には構造要素d)を形成する不飽和ジカルボン酸誘導体を、水溶液中で部分的に中和された形で有利には重合開始剤と一緒に装入し、かつ装置中で必要とされる反応温度が達成され次第、残りのモノマーを計量供給して作業する。有利には過酸化物の開始剤の活性化閾値を低下させる重合助剤を別個に添加して共重合を比較的低い温度で進行させることもできる。もう1つの有利な実施態様によれば不飽和ジカルボン酸誘導体ならびにまたラジカル形成剤を別個の、または一緒に供給流で反応器受け器に計量供給する。このことにより熱の連行は理想的な方法で解決される。

【0112】しかしまた構造要素b)を形成しているポリオキシアルキレングリコール-アルケニルエーテルを装入し、かつポリマー鎖におけるモノマー単位の均一な分布が達成されるようにモノカルボン酸誘導体またはジカルボン酸誘導体（構造要素a)）を計量供給する。

【0113】使用される重合開始剤、重合活性化剤およびその他の助剤、例えば分子量調節剤の種類は重要ではない。開始剤として通例のラジカルドナー、例えば過酸化水素、ペルオキソ二硫酸ナトリウム、ペルオキソ二硫酸カリウムまたはペルオキソ二硫酸アンモニウム、ト-ブチルヒドロペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ナトリウムペルオキシド、2,2'-アゾビス-（2-アミジノプロパン）-ジヒドロクロリド、アゾビス-（イソブチロニトリル）などを使用することができる。レドックス系を使用する場合、例えば上記の開始剤

を還元作用のある活性化剤と組み合わせる。このような還元剤の例はFe(II)塩、ナトリウムヒドロキシメタンスルフィネート-ジヒドレート、アルカリ金属亜硫酸塩およびアルカリ金属メタ亜硫酸塩、次亜リン酸ナトリウム、ヒドロキシルアミン塩酸塩、チオ尿素などである。

【0114】本発明によるコポリマーの特別な利点は、溶剤を使用しないで該コポリマーを製造することができることであり、これは通例のラジカル重合開始剤を用いて60～150℃の温度で行うことができる。この変法は、経済的な理由から本発明によるコポリマーを無水の形で直接その使用に供給すべき場合に特に有利である。というのはこの場合、溶剤、特に水の高価な分離（例えば噴霧乾燥による）が省略されるからである。

【0115】本発明によるコポリマーは、無機および有機の固体、特に鉱物質またはビチューメンのバインダー、例えばセメント、石膏、チョーク、無水物をベースとするものまたはその他の硫酸カルシウムベースの建材、または粉末状の分散液バインダーをベースとするものの水性懸濁液のための添加剤として極めて好適であり、その際、該コポリマーを鉱物質のバインダーの質量に対して有利には0.01～10質量％、特に0.05～5質量％の量で使用する。あるいはまたセラミック材料、耐火性材料ならびに油田建設の分野では、本発明によるコポリマーを有利に使用することができる。

【0116】

【実施例】以下の実施例に基づいて本発明を詳細に説明する。

【0117】例1、

温度計、攪拌機、還流冷却器および別々の供給のための2つの入り口を備えた10lの二重ジャケット反応器中に、メチルポリエチレングリコール-1100-モノビニルエーテル（平均分子量1100g/モル）3300g（3.00モル）を溶融物として50℃で装入した。水道水3200gを添加し、その際、ビニルエーテルの強アルカリ性の水溶液が得られた。攪拌および冷却下で無水マレイン酸58.80g（0.60モル）を水137.20g中に溶解させ（濃度30%の溶液に相当）、ならびに別個に濃度20%の水酸化ナトリウム水溶液10.86gを添加し、その際温度を30℃以下に保持した。

【0118】引き続きブクノールで開始された一官能価のNH₂末端エチレンオキシド/プロピレンオキシド-ブロックポリマー（EO4、PO27；分子量1800g）と無水マレイン酸との反応生成物33.00g（0.0165モル）を短時間強力に攪拌しながら添加し、かつ順次FeSO₄・7H₂O 930mg、3-メルカプトプロピオン酸5.97gおよび濃度50%の過酸化水素水溶液34.40gを添加した。引き続き温度30℃で、3-メルカプトプロピオン酸17.90gの

付加的な調節剤量を含むしている水道水843g中に溶解したアクリル酸281.00g(3.90モル)(濃度25%の溶液)を75分間にわたって受け器混合物に添加した。これとは別にナトリウムヒドロキシメタンスルフィネートジヒドレートの2%水溶液252mlを97分間の時間にわたって供給し、その際、温度は最高で35.8℃に上昇した。

【0119】添加終了後にさらに15分間攪拌し、30℃で、および濃度20%の水酸化ナトリウム水溶液801.70gの添加により6.50のpH値を調整した。

アクリル酸 205.60g(2.853モル)、
メチルポリエチレングリコール-2000-モノビニルエーテル 3156.80g(1.5784モル)、
ポリ(PO-ブロッカーEO)-マレインアミド酸(MW1900g/モル) 47.35g(0.025モル)、
無水マレイン酸 92.80g(0.946モル)。

【0122】固体含有率42.0質量%を有する黄色に着色した濁った生成物8705.2gが得られた。質量平均分子量は32150g/モルであった。

【0123】例3、
例1を繰り返したが、しかし例1で使用されたアクリル酸の代わりに、25%水溶液としての無水イタコン酸218.40g(1.95モル)を供給1として使用し

装入された
無水マレイン酸 58.80g(0.60モル)、
メチルポリエチレングリコール-1100-モノビニルエーテル 3300.00g(3.00モル)、
ポリ(EO-ブロッカーPO)-マレインアミド酸 33.00g(0.0165モル)

に加えて、

メチルポリエチレングリコールメタクリレート(MW=350g/モル) 175.00g(0.50モル)

を受け器混合物に添加した。

【0125】供給1中のアクリル酸の割合は変化しなかった(3.90モル)。例1においてと同様に黄色に着色した濁った貯蔵安定性の水性懸濁液が固体含有率4

メタクリル酸(供給) 1.37モル、
エチレングリコールモノビニルエーテル(受け器) 0.68モル、
ポリ(EO₃-ブロッカーPO₂₇)-マレイン酸モノアミド(受け器) 0.005モル、
メチルポリエチレングリコール-1100-モノマレエート(受け器) 0.55モル、
無水マレイン酸(供給) 0.10モル、

からなるコポリマーを例1に記載したように製造したが、しかしその際、アクリル酸の代わりに25%水溶液としてのメタクリル酸を添加した。さらに水中25%の無水マレイン酸溶液からなる供給を付加的に使用した。さらに受け器中でメチルポリエチレングリコール-1100-モノマレエートを使用した。

黄色に着色した濁った水性調製物は、固体41.6質量%を含有していた。コポリマーの質量平均分子量は35350g/モルであり、収量は9220gであった。

【0120】例2、

例1に記載したように実施したが、ただし例1で使用したビニルエーテル(MW=1100)の代わりに、平均分子量2000g/モルを有するビニルエーテルを使用した。

【0121】構造を構成する成分の以下の使用量を用いた：

た、水酸化ナトリウム水溶液(25%)での中和後に得られた水性コポリマーは、質量平均分子量25400g/モル(固体含有率43.0質量%)を有していた。

【0124】例4、

例1に記載したように実施したが、その際、以下の点を変更した：

2.7質量%で得られた(M=39900g/モル、収量：9402g)。

【0126】例5、

次のもの：

【0127】得られた白色の濁った水性最終生成物は、平均分子量36500g/モルで43.7質量%のポリマー含有率を有していた。

【0128】例6、

例1を繰り返したが、しかし付加的にスチレン78.00g(0.75モル)を受け器中で分散させた。無臭の

最終生成物は淡黄色の色彩を有していた（固体含有率：42.0質量%；MW=37000g/モル）。

【0129】例7.

例1を繰り返したが、その際、ポリ（エープロック-PO）-アミンと無水マレイン酸との反応生成物の代わりに純粋なポリプロピレングリコール-ビス-マレインアミド酸（MW=2000）を30.00g（0.150モル）の量で使用した。

【0130】最終生成物の固体含有率：41.3質量%、
質量平均分子量：36400g/モル。

【0131】例8~10.

例8、9および10中で以下の空気導入防止成分(antiluftführenden Komponente)を使用した（その他は例1と同様）：

例8：ポリジメチルシロキサン-ビス-（1-プロピル-3-メタクリレート）（MW1100） 0.010モル、

例9：ジ- η -ブチルマレート 0.350モル、

例10：ポリジメチルシロキサン-ビス-（ジプロピレン-アミノマレインアミド酸）（MW5400） 0.0075モル。

【0132】以下に記載の適用例1および2で、例1~10の本発明によるコポリマーを比較例1~3の公知のコンクリート添加剤と比較した。

【0133】例11.

500mlの二重ジャケット反応容器中に、メチルポリエチレングリコール-1100-モノビニルエーテル24.2g（0.022モル）を装入し、N₂で不活性化し、かつ85℃に加熱した。

【0134】3つの異なる供給から120分間にわたって次のものを添加した：

1. メチルポリエチレングリコール-1100-モノビニルエーテル217.8g（0.198モル）中に溶解したMSA25.48g（0.26モル）およびマレイン酸ジブチル2.68g（0.01モル）（供給温度：50℃）、
2. アクリル酸36.72g（0.51モル）、
3. アセトン50ml中のアゾ-ビス-イソブチロニトリル6.14g。

【0135】添加完了後に、2時間の後反応を同時にアセトン除去しながら行った。

【0136】生成物（褐色）を、同量（約307g）の

水で希釈し、かつ20%水酸化ナトリウム溶液でpH7.0に中和した。

【0137】最終生成物の固体含有率：38.0質量%、

分子量（重量平均）：30200g/モル、

外観：濁りあり、褐色。

【0138】比較例1.

スルホン化されたメラミン-ホルムアルデヒド-重縮合体をベースとする市販のコンクリートソルベント「メルメント(Melment)L10」。

【0139】比較例2.

商品名POZZOLITH330Nを有するマレイン酸モノエステル-スチレン-コポリマー。

【0140】比較例3.

DE19513126A1号の例1を追試し、かつ得られた生成物を比較例として使用した。

【0141】本発明の水性コポリマー調製物および3つの比較例の薬剤をセメント含有懸濁液中でのソルベントとして比較試験した。

【0142】この場合、輸送コンクリート調合物(Transportbetonrezeptur)中での本発明の水性生成物群の突出した加工特性（スランプ損失プロセス）が実証され、他方、コンクリート既成部品を製造するための調合物中での水：セメント割合の極めて高い減少に基づいてその傾向は極めて高い初期強度を形成することが実証された。

【0143】適用例1（輸送コンクリート製造）

規格に従ってコンクリートミキサー中でポルトランドセメント（CEM 142.5R Kiefersfelden）4.5kgを、骨材（ふるい分けライン0~32mm）33.0kgおよび水（添加剤からの水を含む）2.7kgと混合した。

【0144】本発明によるか、もしくは比較生成物の水溶液を添加し、かつ添加剤の添加の10分もしくは40分後に、DIN1048によるスランプ(Ausbreitmaße)の測定を行った（二重測定）。

【0145】10分後のスランプの測定に引き続き、15×15×15cmの縁長さを有する試験体を製造し、かつ24時間後の圧縮強度ならびに（得られた試験体のかさ密度から）気孔割合を測定した。

【0146】その結果は第1表にまとめられている：

【0147】

【表1】

第1表：輸送コンクリートの試験結果

添加剤	固体 [% w/w]	配量 ¹⁾ [% w/w]	スランブ (cm)		空気 [% v/v]	24 h後の 圧縮強度 [MPa]
			10 分後	40 分後		
例 1	41.6	0.20	67.00	58.50	2.1	14.4
例 2	42.0	0.25	65.50	59.00	2.4	14.6
例 3	43.0	0.20	63.25	56.50	1.9	15.0
例 4	42.7	0.20	62.75	57.00	2.3	14.0
例 5	40.7	0.20	65.00	56.00	2.6	14.2
例 6	42.0	0.20	62.75	55.75	2.9	15.3
例 7	41.3	0.20	67.25	57.00	1.7	14.9
例 8	41.5	0.20	65.75	56.25	1.4	15.1
例 9	42.1	0.20	57.75	60.00	3.0	14.0
例 10	42.0	0.20	66.50	59.00	1.3	15.2
比較例1	45.3	0.58	57.25	41.00	1.6	15.0
比較例2	34.9	0.25	53.75	44.75	2.5	13.7
比較例3	37.0	0.25	58.50	48.50	1.9	11.3

1) セメント質量に対するポリマー固体

280 kg CEM II/コンクリートm³

【0148】適用例2（既成部材コンクリート調合物）
適用例1に記載されているように実施したが、ただしセ
メント5、75 kg、水2、3 kg（添加剤からの水を含
む）およびわずかに変更されたふるい分けラインを有

する骨材33、0 kgを用いた。

【0149】その結果は第2表にまとめられている：

【0150】

【表2】

第2表：既成部材コンクリート中での選択された生成物の試験結果

添加剤	固体 [% w/w]	配量 ¹⁾ [% w/w]	スランブ (cm)		空気 [% v/v]	24 h後の 圧縮強度 [MPa]
			10 分後	40 分後		
例 1	41.6	0.30	58.50	53.25	1.8	39.6
例 2	42.0	0.24	60.75	56.50	1.4	40.4
例 3	43.0	0.30	59.25	55.00	1.9	38.5
例 6	42.0	0.30	56.75	54.75	2.4	40.1
例 7	41.3	0.30	60.00	54.25	1.3	39.9
比較例1	45.3	0.92	37.50	-	1.4	38.7
比較例2	34.9	0.30	48.50	40.00	1.9	34.6
比較例3	37.0	0.30	49.75	43.25	1.7	19.4

1) セメント質量に対するポリマー固体

350 kg CEM II/コンクリートm³

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

FI

(参考)

C 04 B 24/26

C 04 B 24/26

D

C 08 F 2/04

C 08 F 2/04

220/00

220/00

C 08 K 3/00

C 08 K 3/00

C 08 L 55/00

C 08 L 55/00

95/00

95/00

// C 04 B 103:40

(72)発明者	クリスティアン ヒュブシュ ドイツ連邦共和国 グムント ドルフシュ トラーセ 14	Fターム(参考) 4J002 AG001 BG012 DG056 GL00 HA07 4J011 AD02 FA07 HA02 HB02 HB14
(72)発明者	フーベルト ライトナー オーストリア国 ハウス／エンスタール オーバーハウザー シェトラーセ 149	4J027 AA02 AA07 AA08 AC02 AC04 AC06 AC07 AD02 AD03 AF03 AJ09 BA05 BA06 BA07 BA08 BA14 BA17 BA19 BA20 BA21
(72)発明者	ハーラルト グラッスル ドイツ連邦共和国 シューナウ ウンター シュタイナー シェトラーセ 18	BA22 CB03 CD08 4J100 AD02T AB03T AE00Q AE09R AE18R AG02T AG04T AG71R AJ02P AJ08P AJ09S AK08P AK13P AK19P AK19S AK20S AK21S AK31P AL03P AL03T AL04P AL05P AL08P AL08R AL08T AL34R AL41R AL44P AL66R AM15T AM21R AM23R AM32P AM37R AM42P AP16R EA03P EA03R EA05R EA08P EA08Q EA08R EA15P EA58P EA81R EC01P EC04T EC43P CA03 CA06 FA03 FA18 FA19 FA27 FA28 FA30 JA67
(72)発明者	アルフレート ケルン ドイツ連邦共和国 キルヒヴァイグッハ リングシュトラーセ 24	